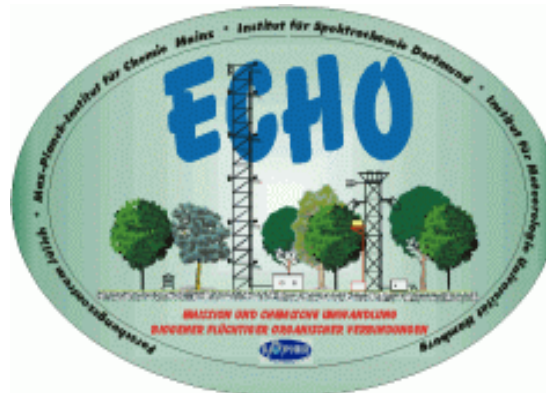


VOC-Analytik

Bernhard Mittermaier, Dieter Klemp,
Hermann-Josef Buers



Gliederung

- Aufgabenstellung
- Apparatives
- Analyten
- Kalibration
- Wiederfindung
- Ergebnisse
- Abschätzung des biogenen Anteils

Aufgabenstellung

Erfassung eines möglichst vollständigen VOC-Patterns während einiger Intensivmesstage (Hauptturm)

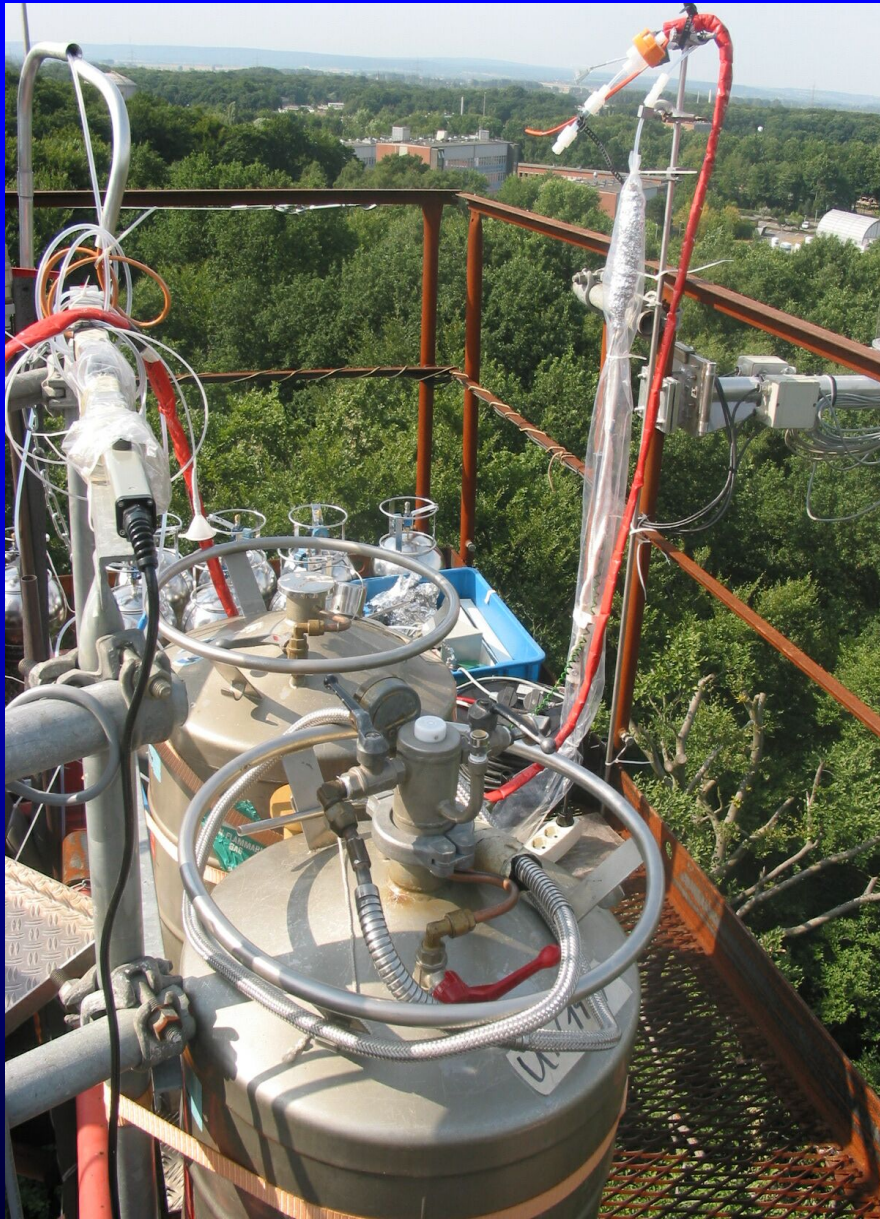
- 06.-07.07.03 Bodenmessung im Wald
- 15.-16.07.03 Höhenprofil
- 19.-20.07.03 Messung in 38m Höhe
- 28.-29.07.03 Messung in 18m Höhe
- Januar 2004 Anthropogener Hintergrund

Apparatives

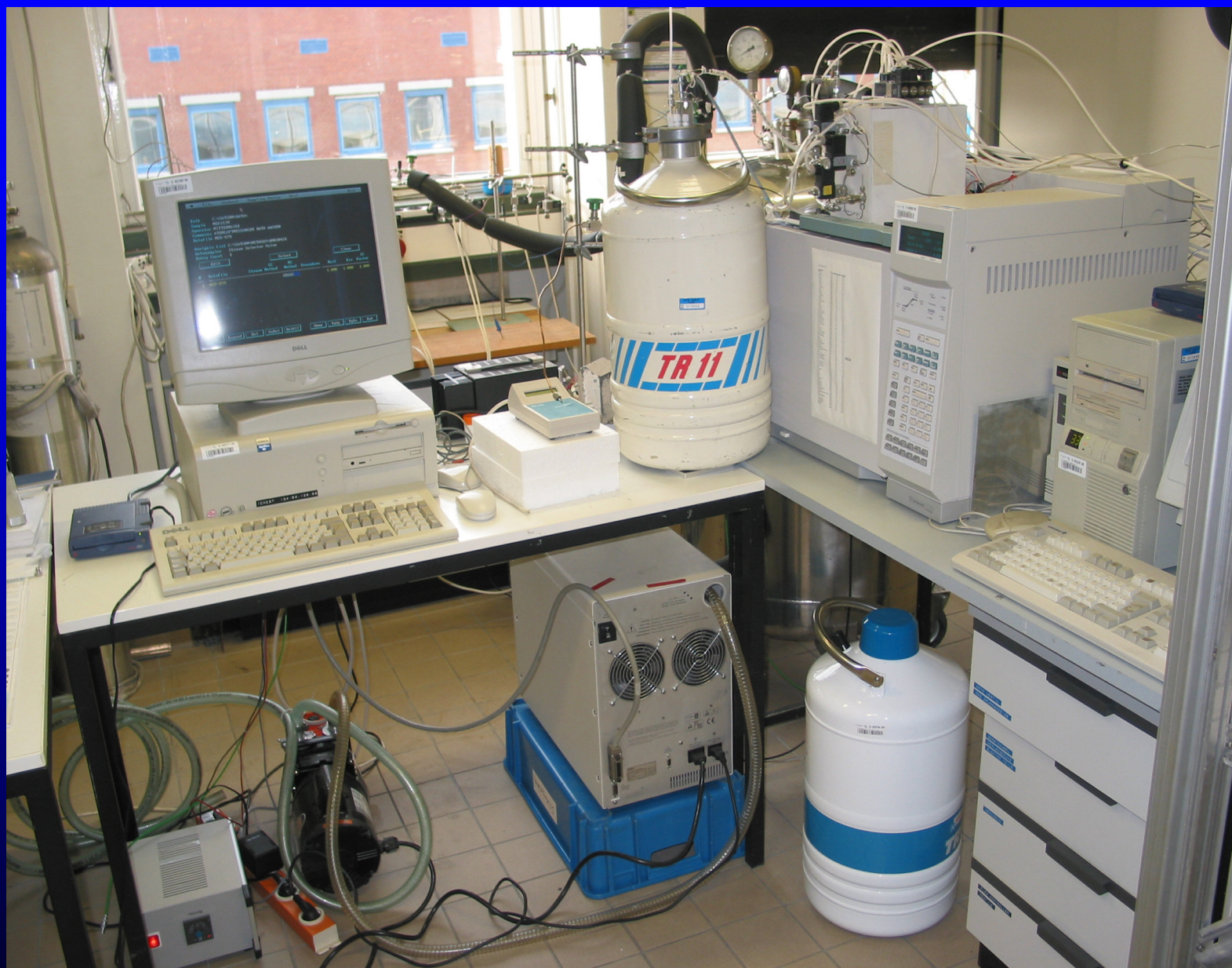
- Probenahmetechnik: Passivsammlen in evakuierte Silcosteel-Behälter
- Sammelzeit: 30 – 60 min
- Sammelvolumen: 3-5 Liter
- Ozonscrubbing: beheizte Kapillare (100°C)
- Nachweis: offline mit GC-FID (MSD)



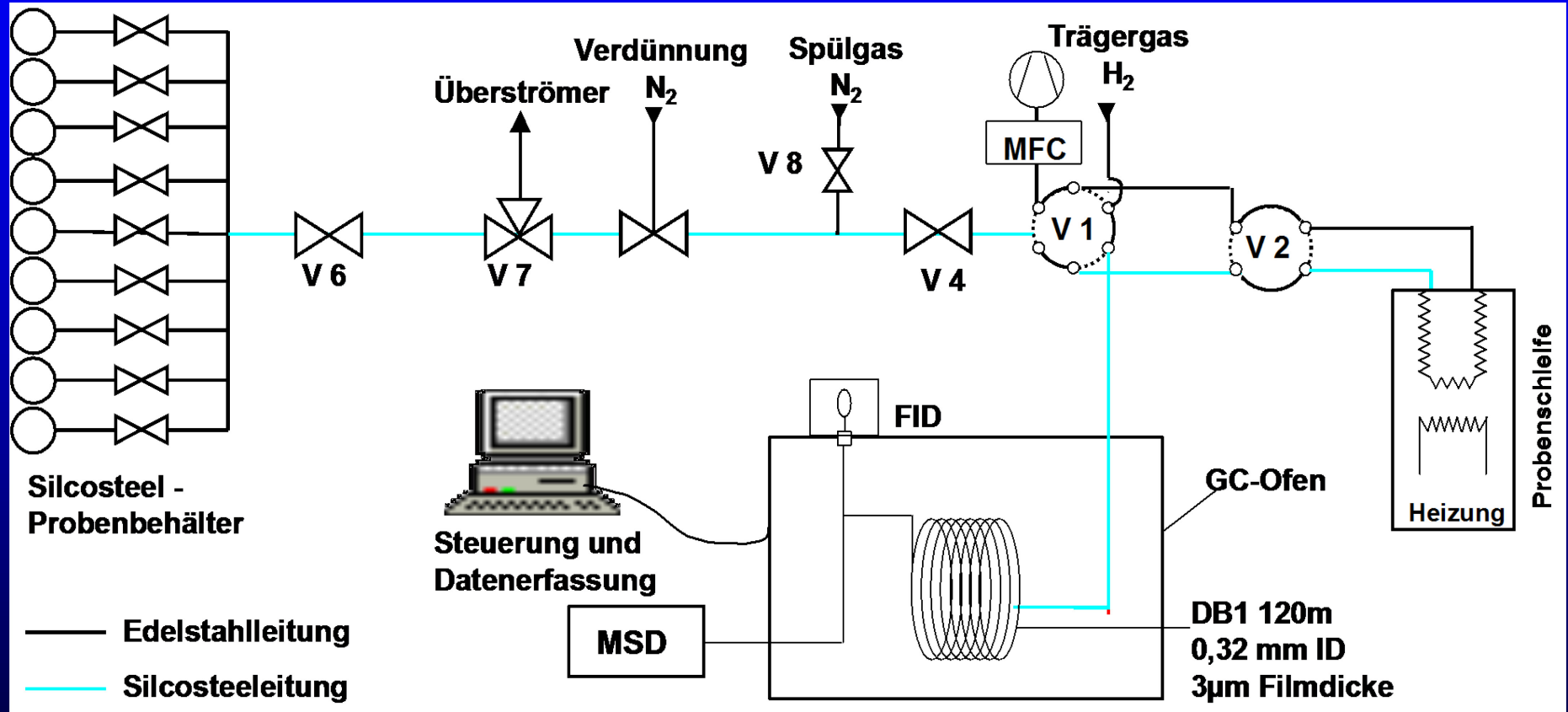








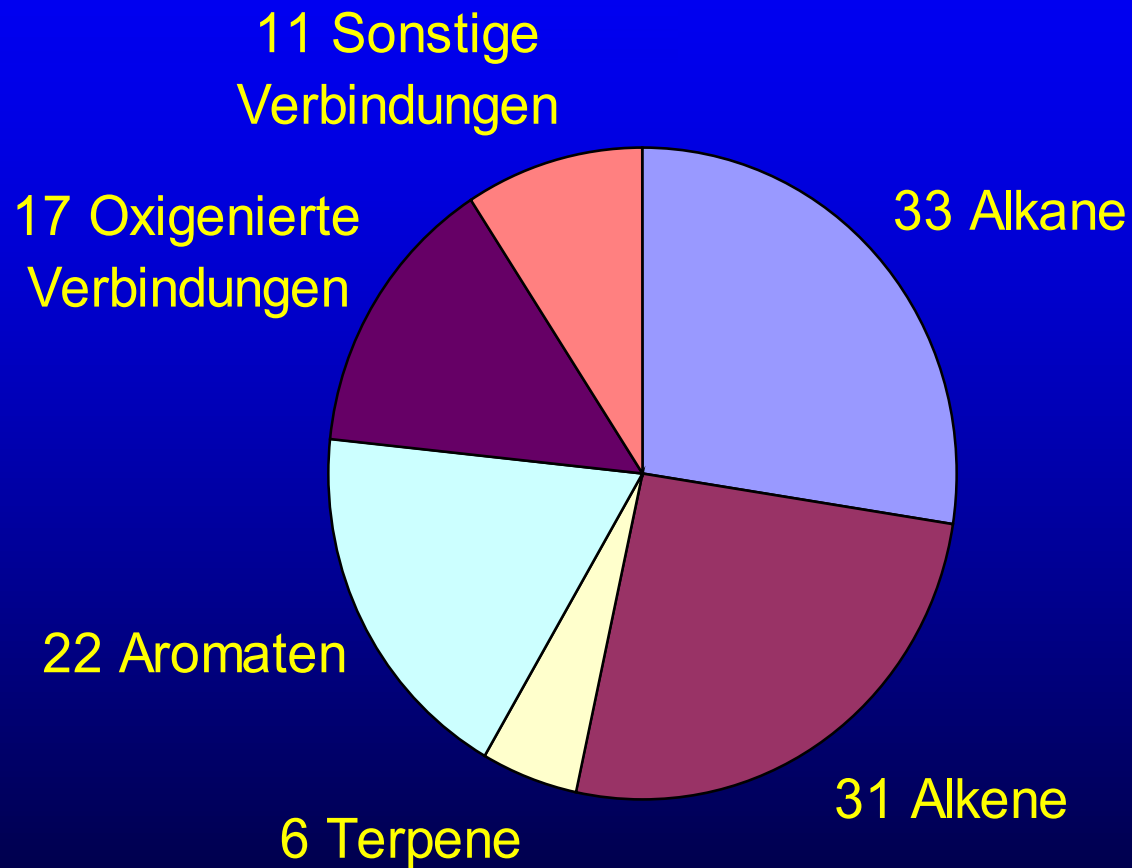
Gaslaufplan GC



Analyten

- Alkane C_2-C_{13}
- Alkene C_2-C_9
- Aromaten $C_6H_6 - C_6H_5C_4H_9$
- Monoterpene
- Alkohole $CH_3OH - C_4H_9OH$
- Aldehyde $CH_3CHO - C_7H_{15}CHO$
- weitere (u.a. Essigsäureester)

120 Analyten



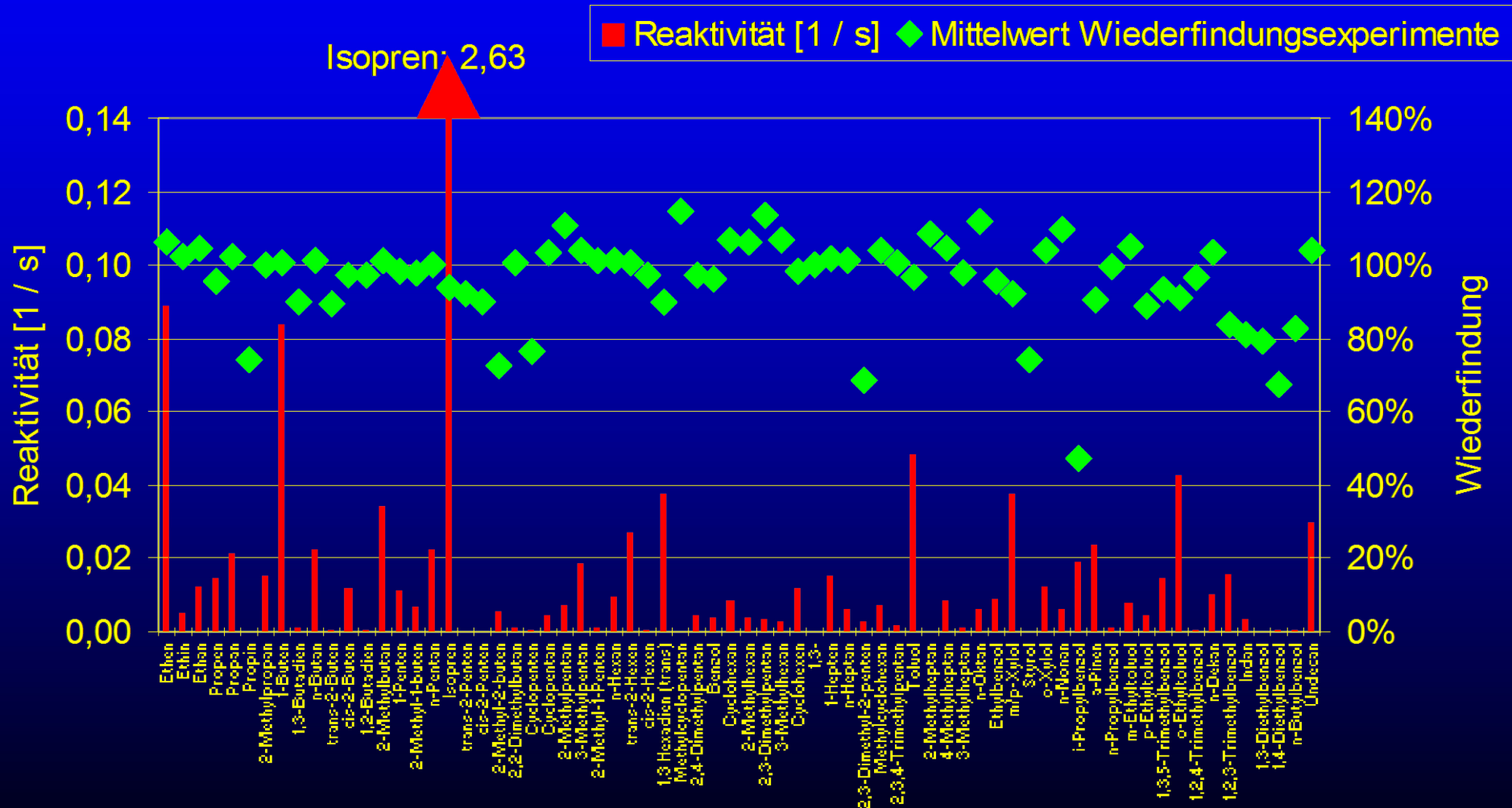
Kalibration

- NMHC-Standard 74 Substanzen
- VOC-Standard 45 Substanzen
- Response-Abschätzung ECN

Wiederfindung

- 100 ppb Ozon in Aussenluft
- 50 ppb Ozon im Behälter
- ca. 40.000 ppb nach Anreicherungsschritt
- Maßnahmen:
 - weitgehende Ozon-Zerstörung bereits beim Sammeln
 - Spülen mit Wasserstoff bei der Re-Mobilisierung der Analyten
 - Kaliumiodid: hohe Verluste ab C_9

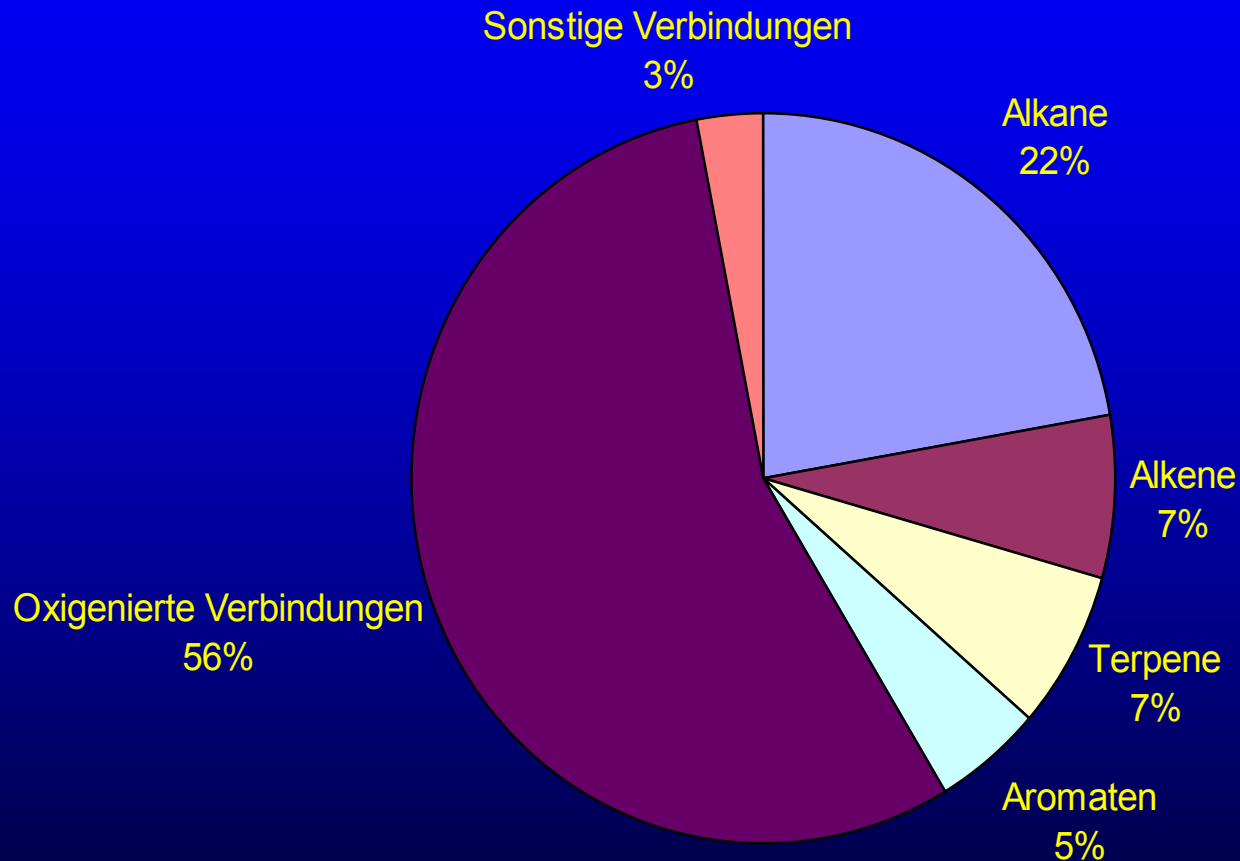
Wiederfindung bei 100 ppb Ozon



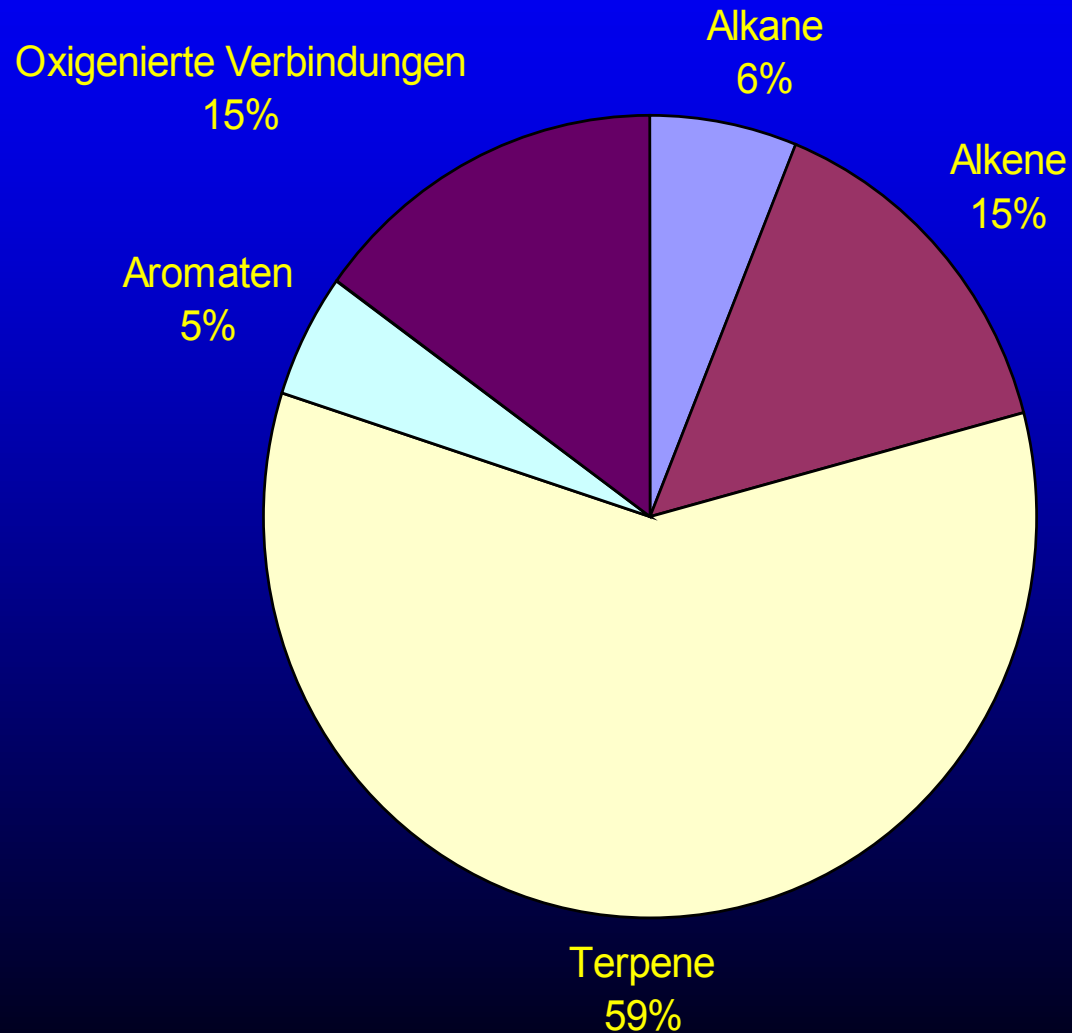
Gesamtergebnisse ECHO

pptV		ppb·kOH·10E12		ppb·kO ₃ ·10E18		ppb·kNO ₃ ·10E15	
Summe	22545	Summe	4,880	Summe	0,653	Summe	33,689
Anteil Isopren	5%	Anteil Isopren	54%	Anteil Isopren	52%	Anteil Isopren	53%
Methanol	5078	Isopren	2,634	Isopren	0,339	Isopren	17,783
Aceton	4829	Cyclopentadien	0,206	α-Pinen	0,036	Cyclopentadien	5,243
Ethan	1980	Butanal	0,152	1-Buten / i-Bu	0,031	α-Pinen	2,742
Ethanol	1358	Methanol	0,118	Limonen	0,029	Limonen	1,958
Isopren	1065	Ethanol	0,108	cis-2-Buten	0,028	Sabinen	1,504
Propan	790	Methacrolein	0,094	1,3-Pentadien	0,025	1,3-Hexadien	0,982
Ethen	451	Ethen	0,089	2-Methyl-2-bu	0,023	1,3-Pentadien	0,905
2-Methylbutan	380	1-Buten / i-Bu	0,084	Methylvinylket	0,020	β-Pinen	0,803
n-Butan	377	Methylvinylket	0,079	1-Hexen	0,018	2-Methyl-2-bu	0,571
Toluol	345	Hexanal	0,072	Ethen	0,016	1-Buten / i-Bu	0,547

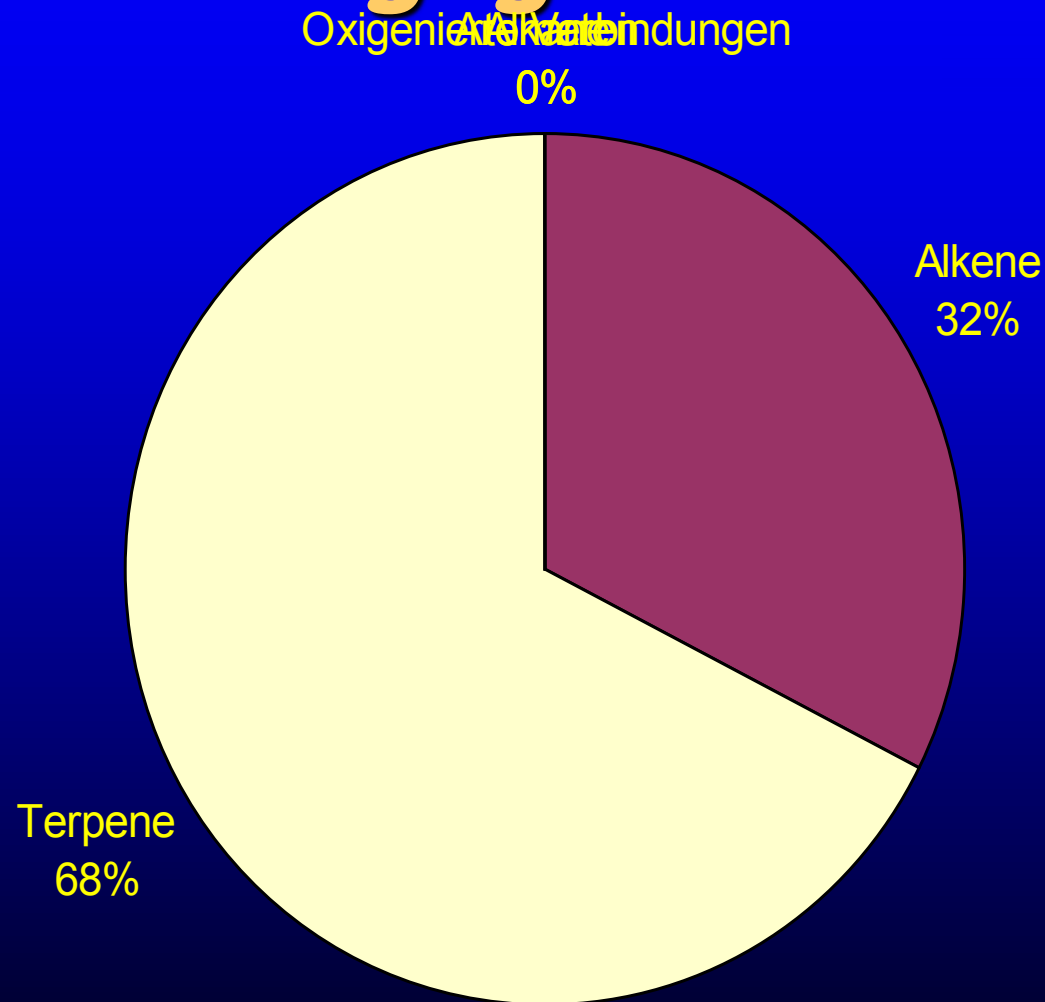
Gesamtergebnisse ECHO: pptV



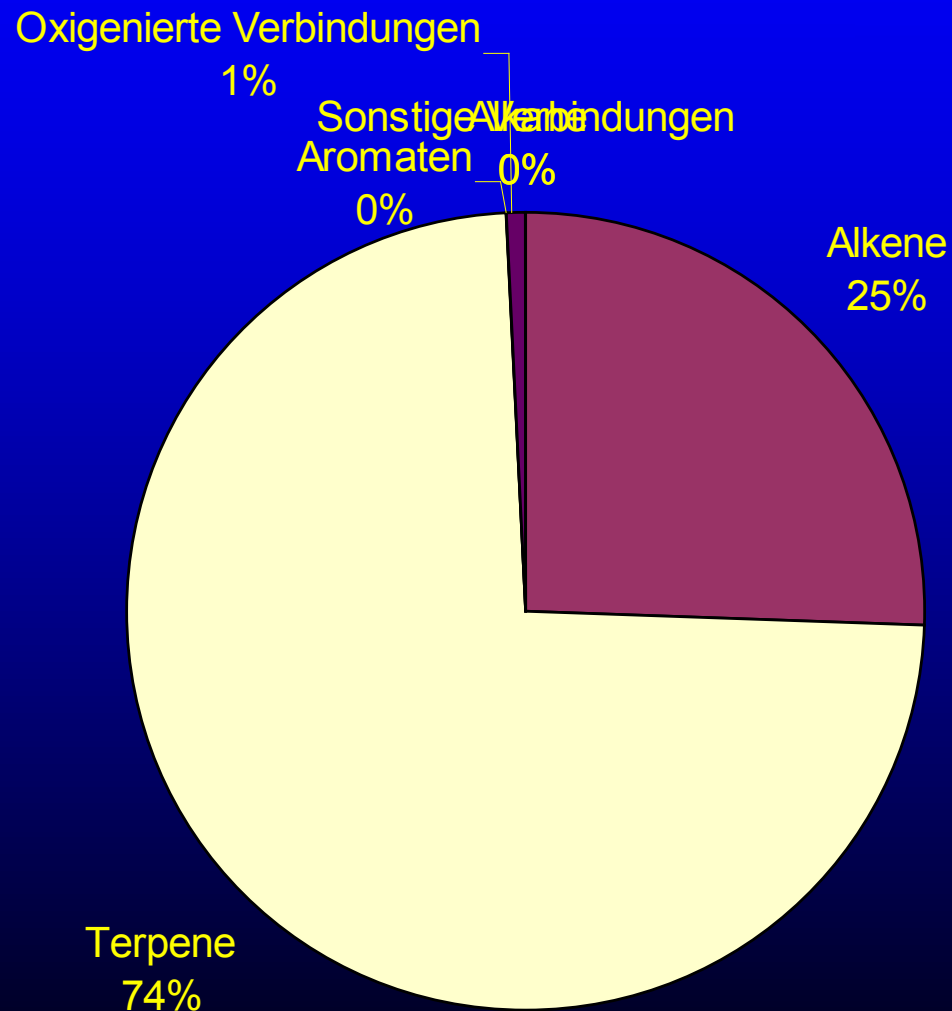
Reaktivität gegen OH



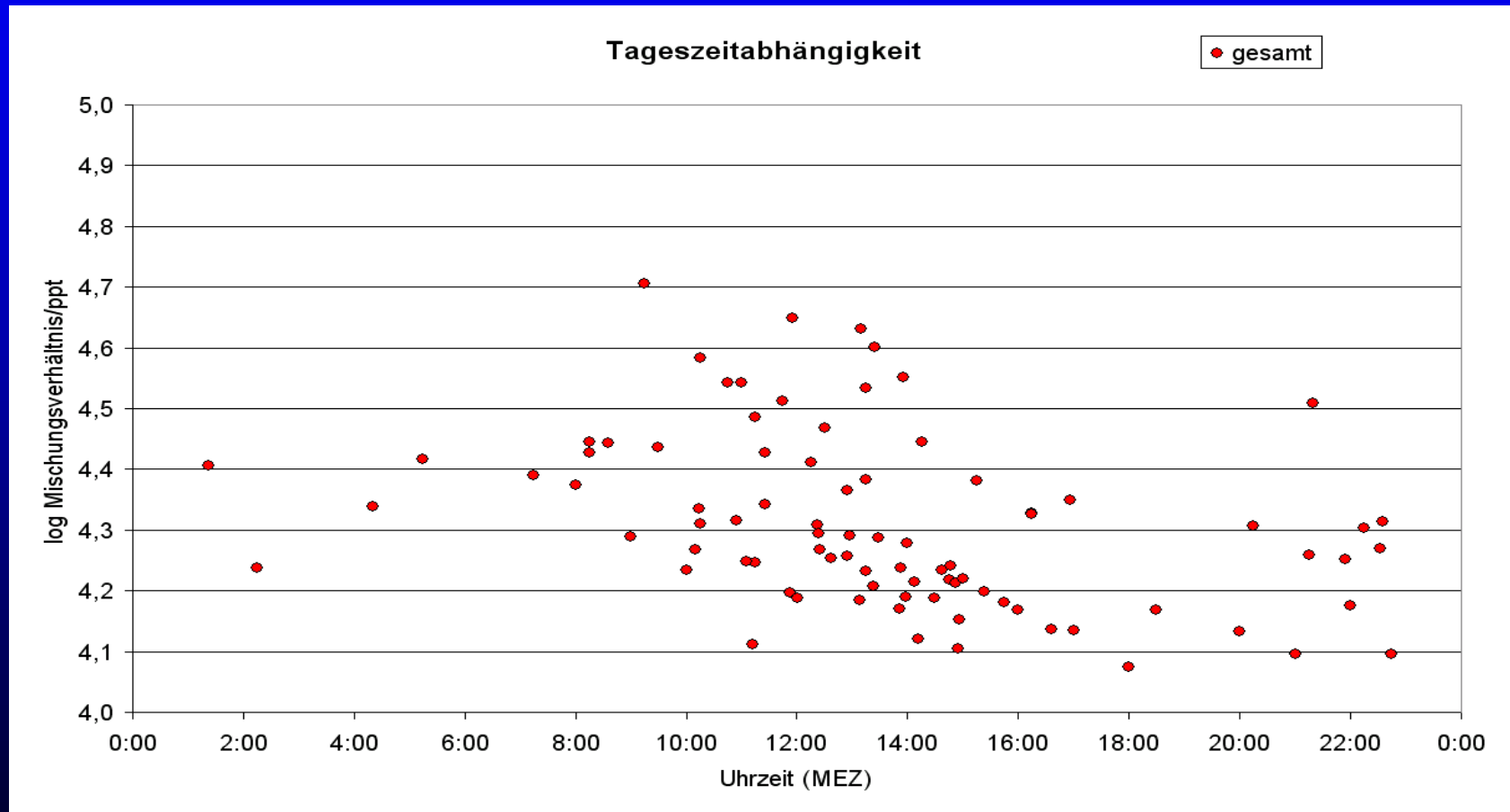
Reaktivität gegen Ozon



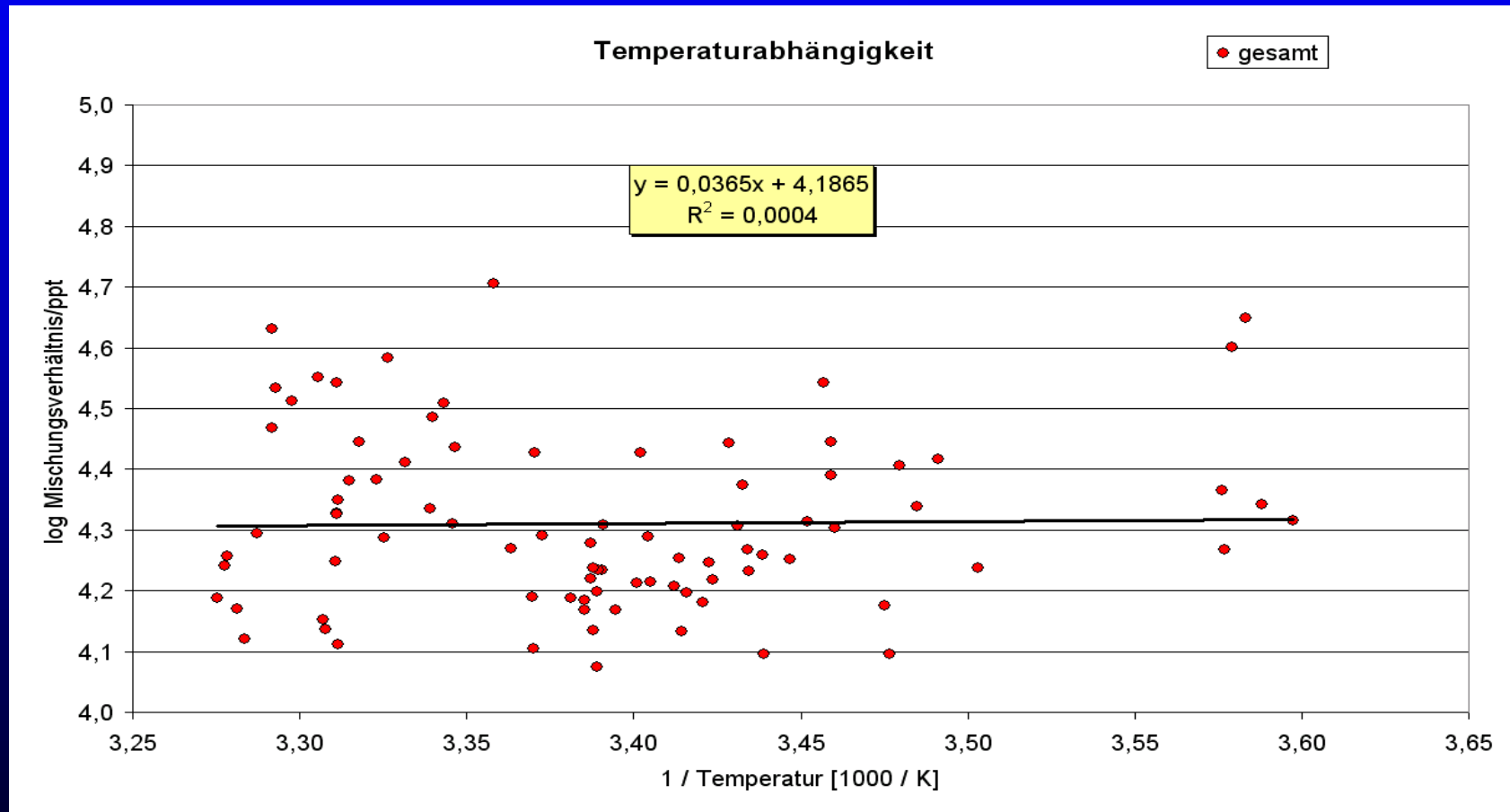
Reaktivität gegen NO_3



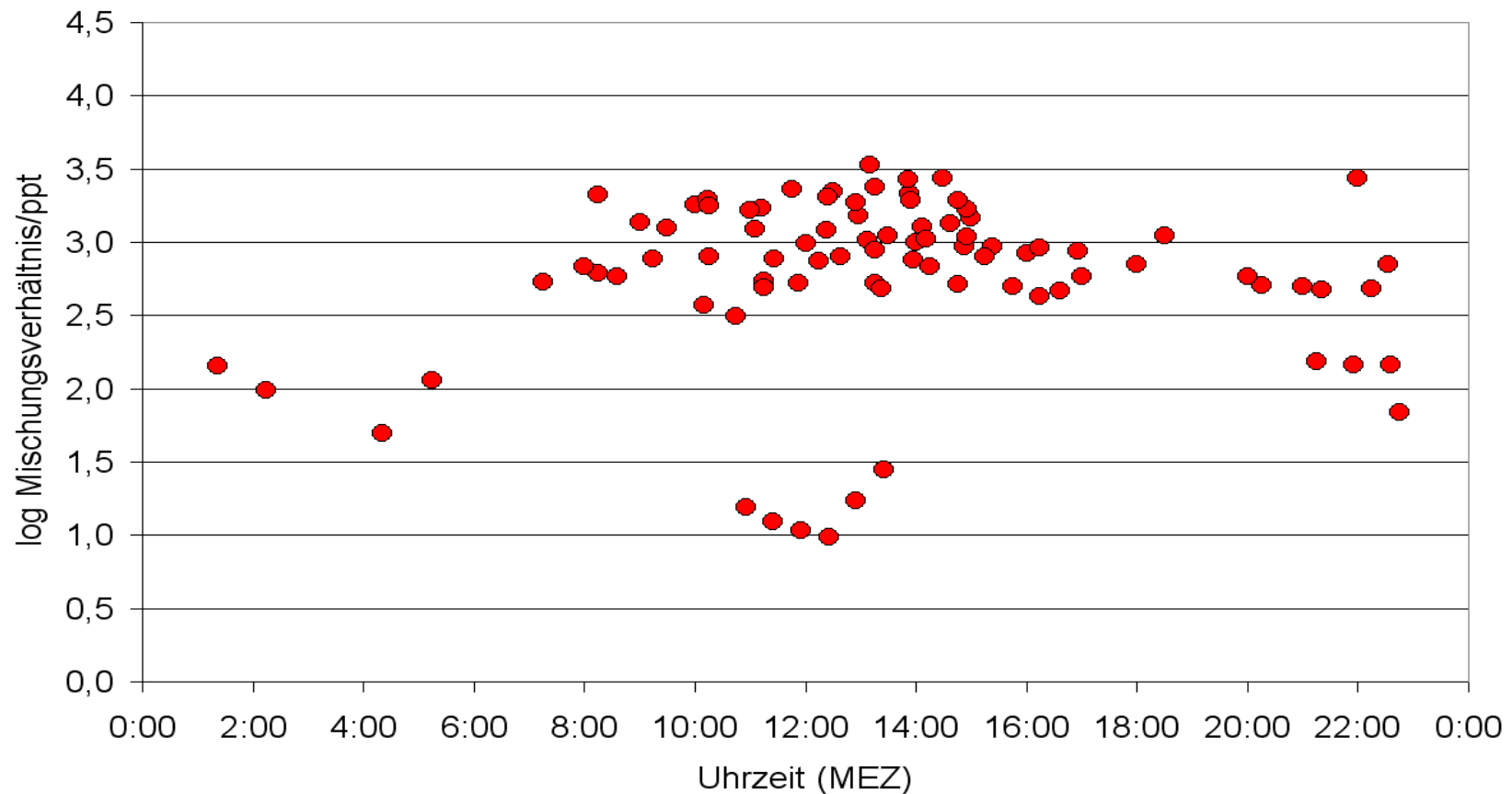
Tagesgang alle Substanzen



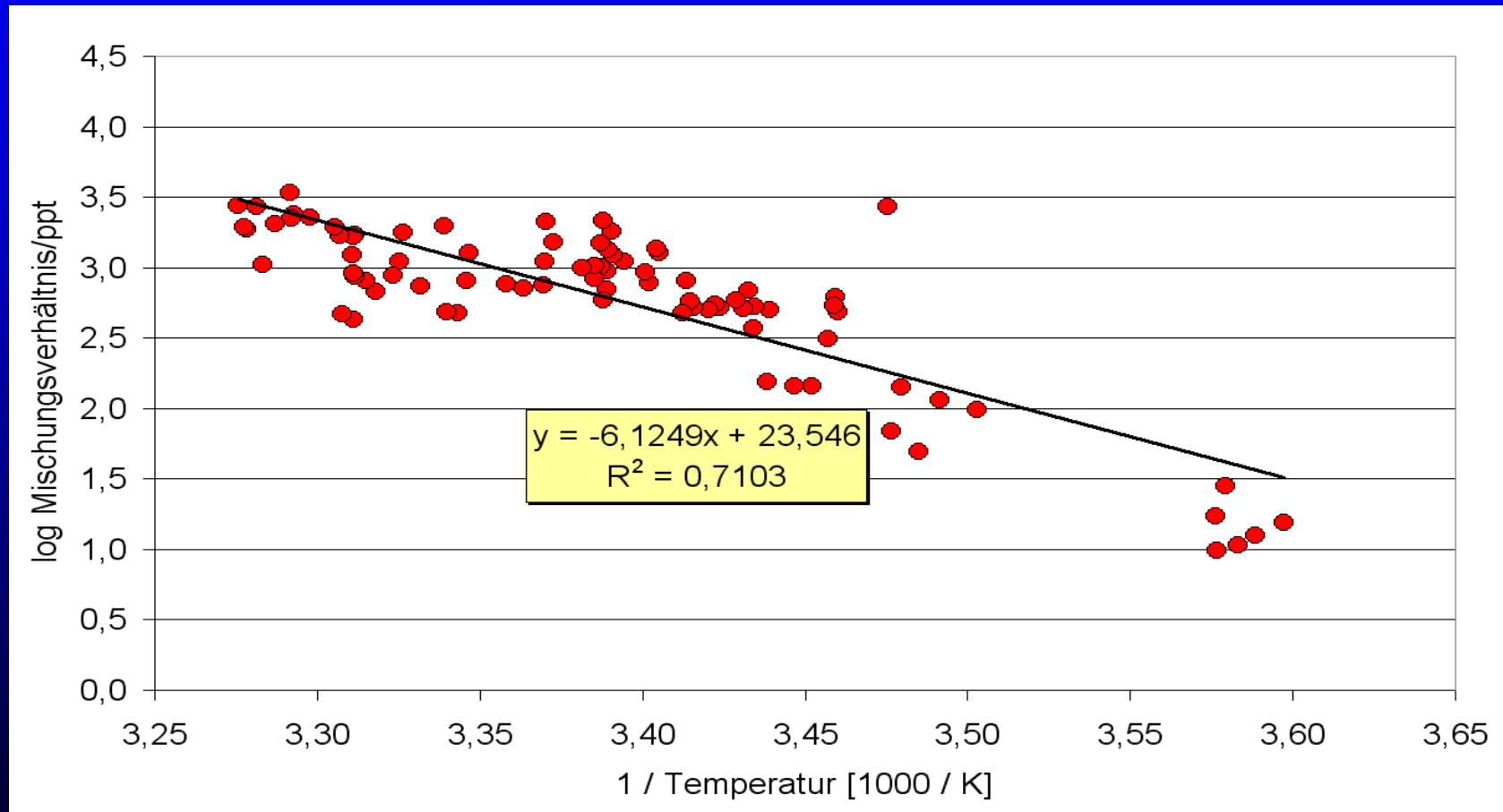
Temperaturabhängigkeit alle Substanzen



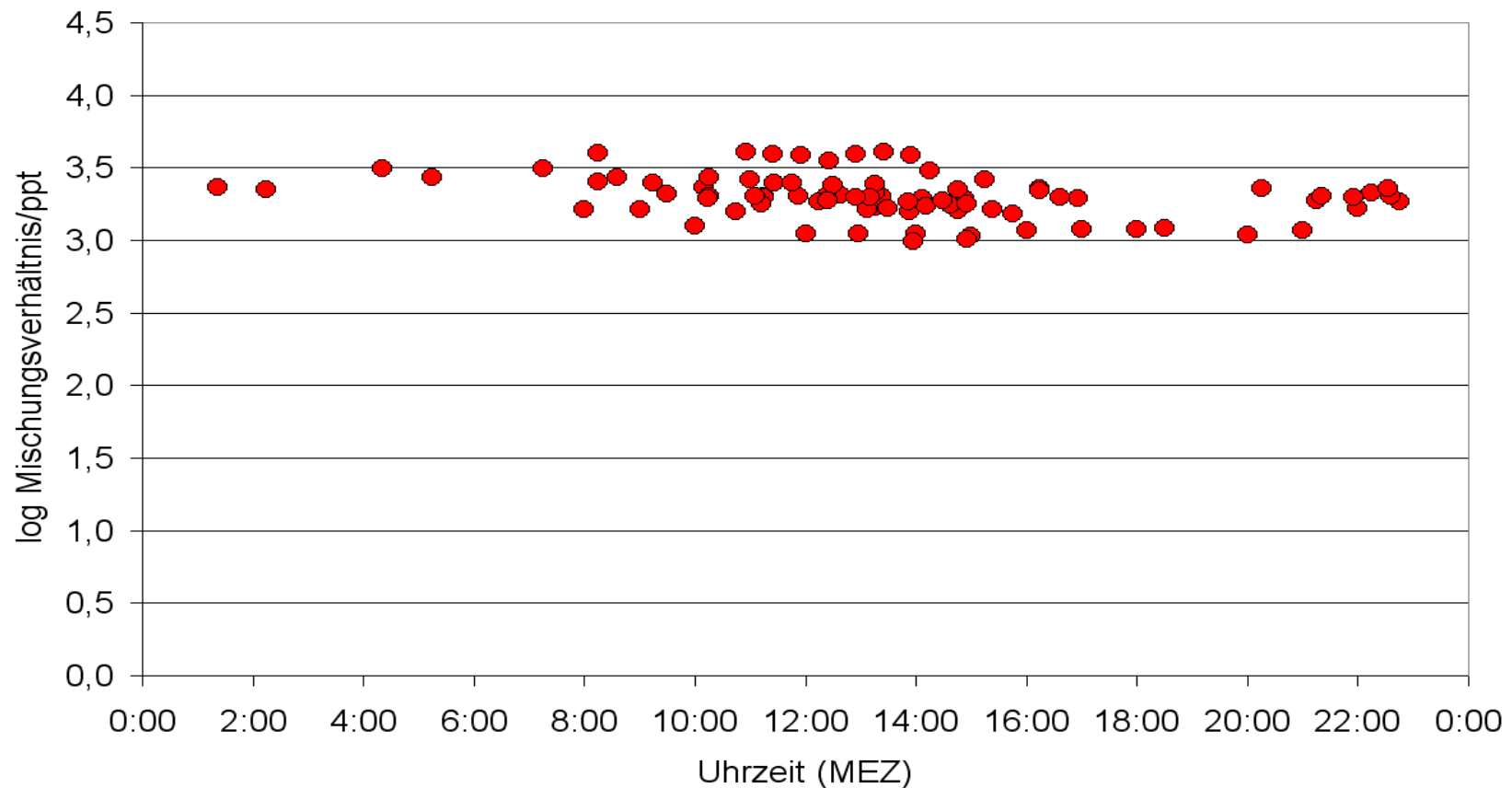
Tagesgang Isopren



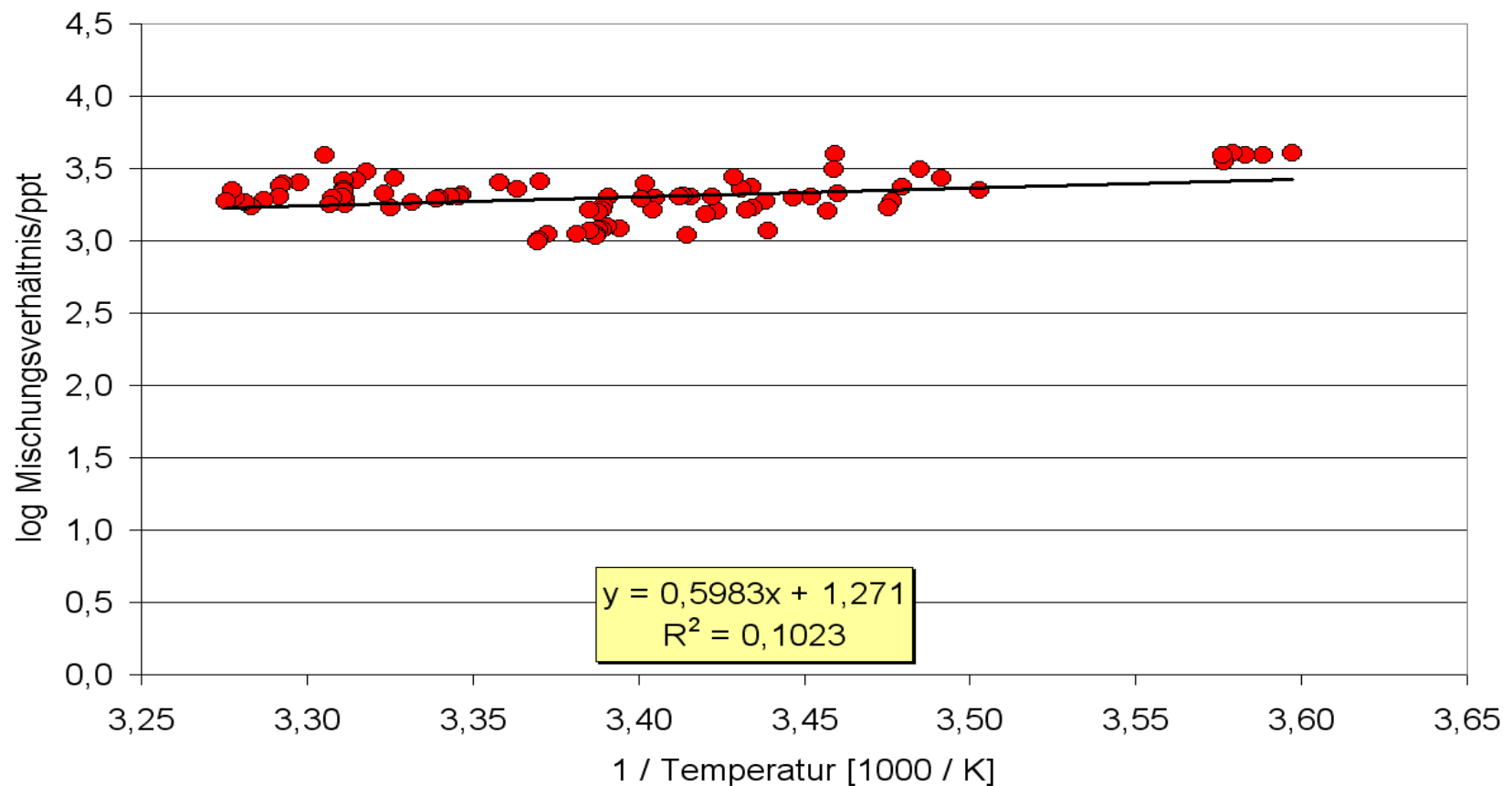
Temperaturabhängigkeit Isopren



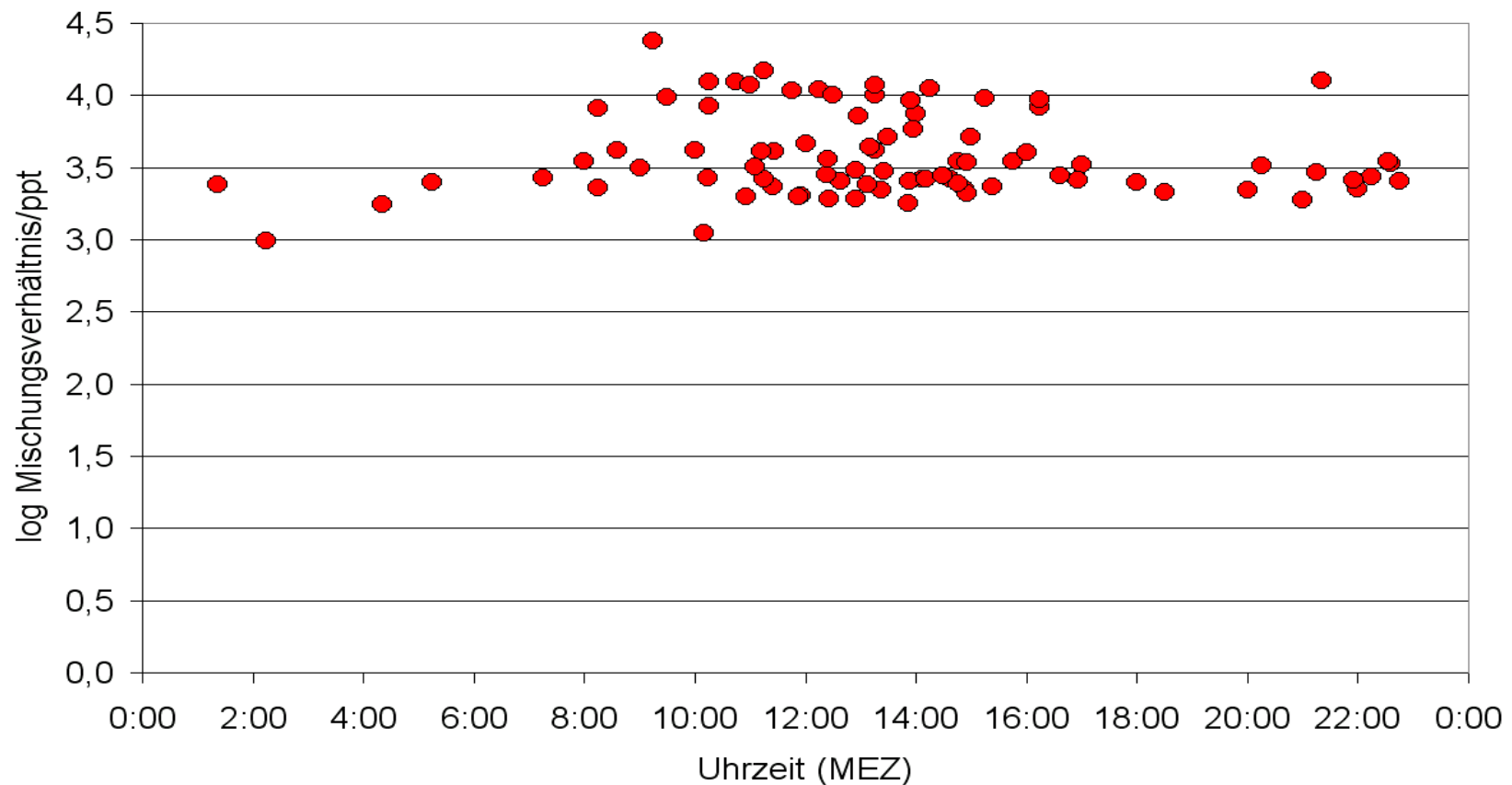
Tagesgang Ethan



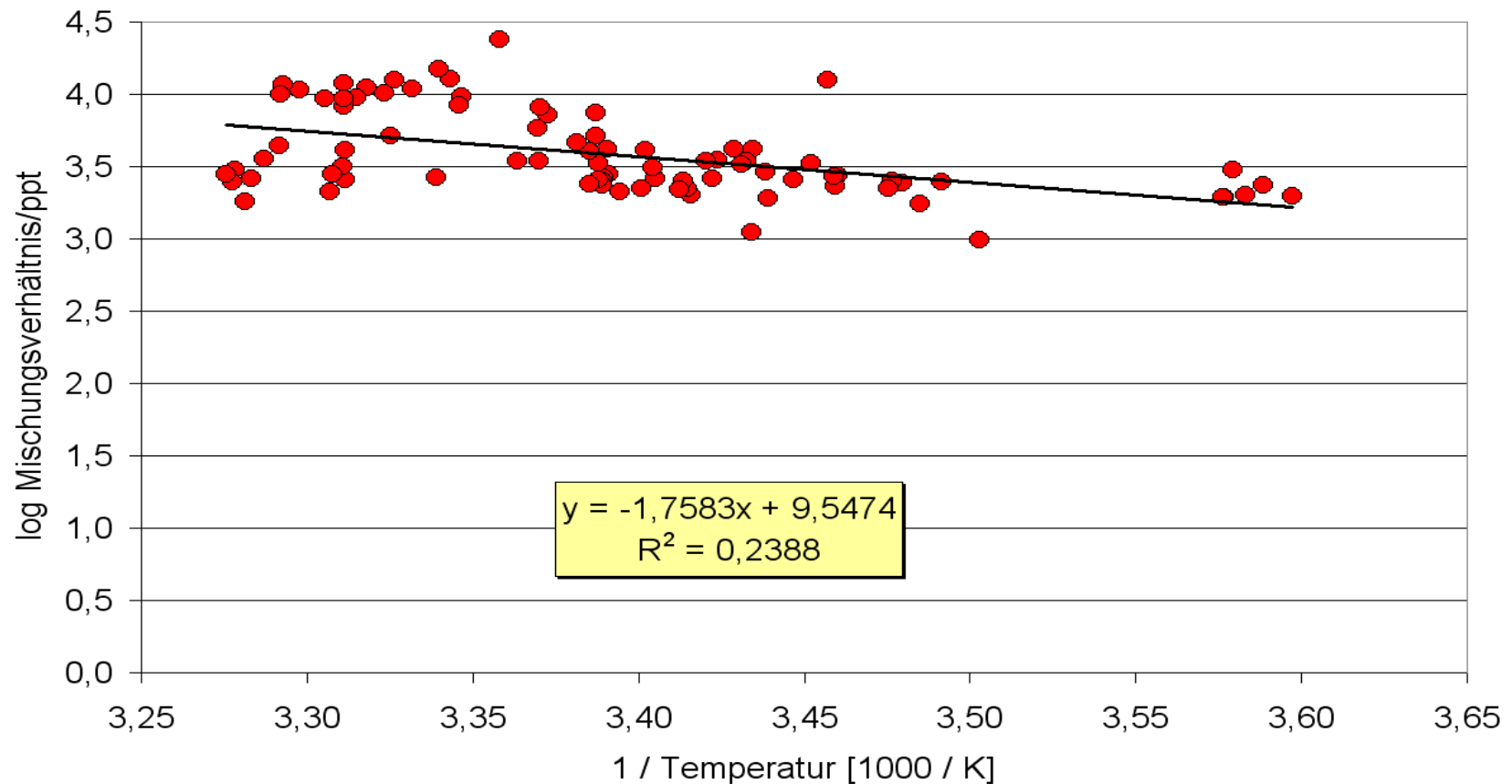
Temperaturabhängigkeit Ethan



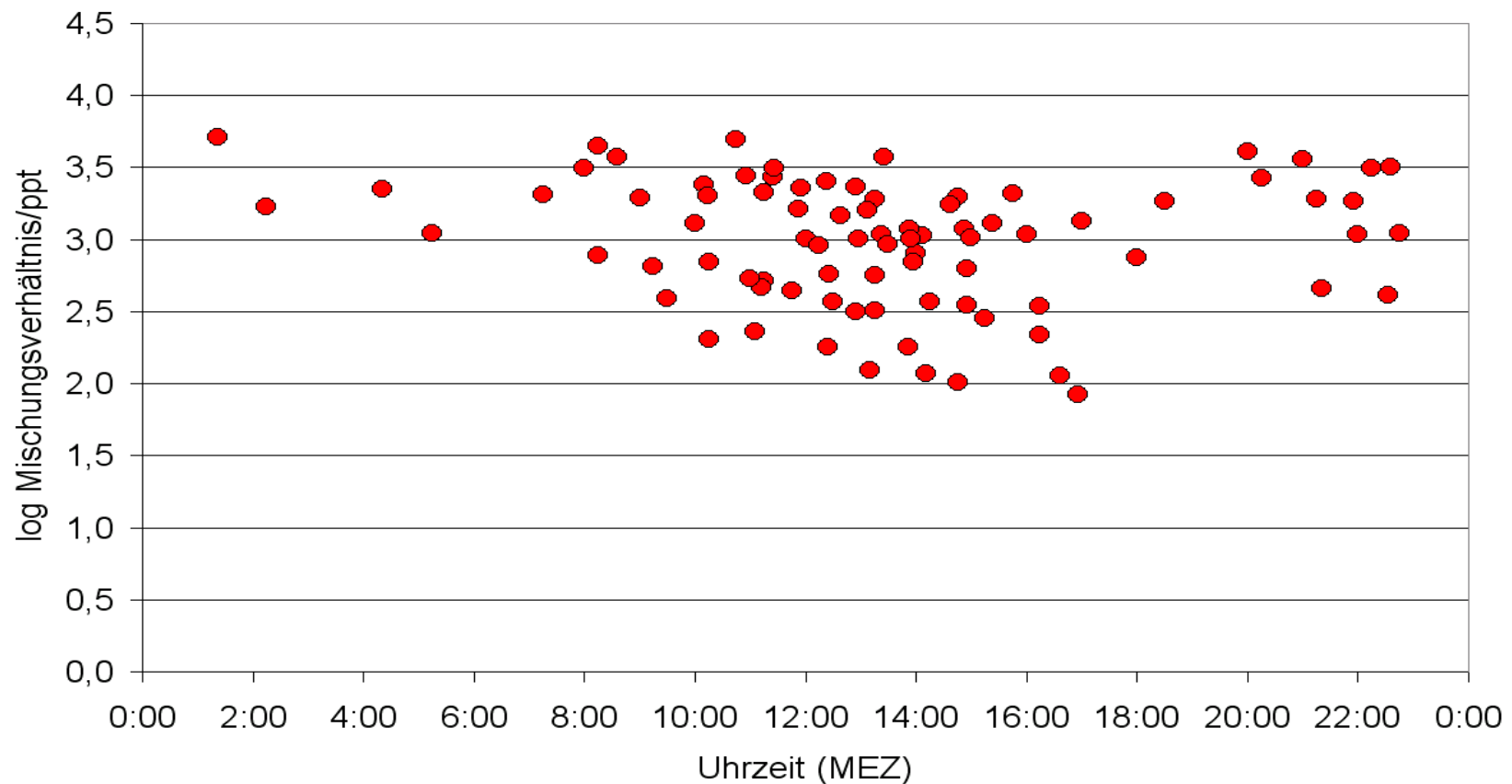
Tagesgang Methanol



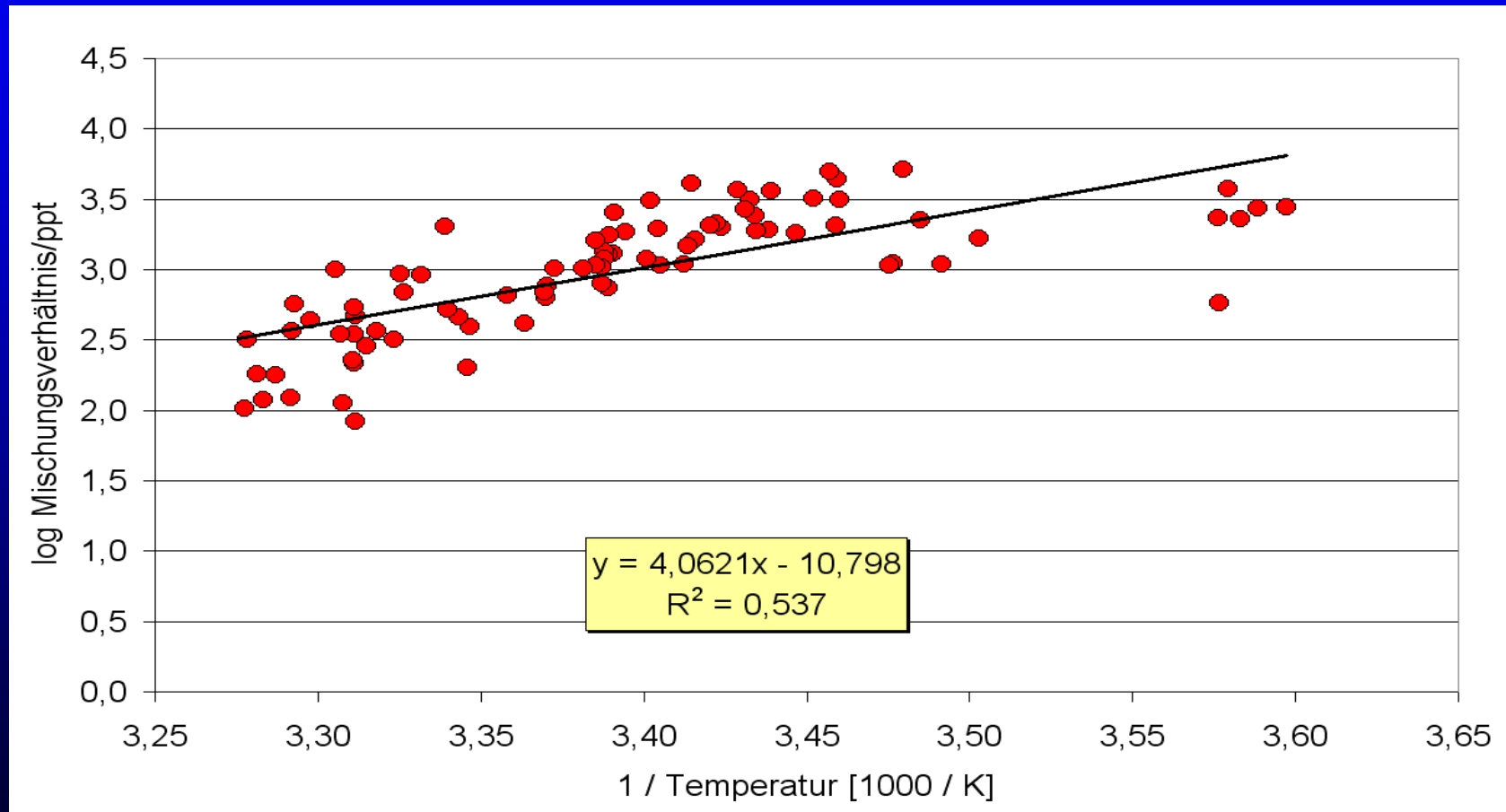
Temperaturabhängigkeit Methanol



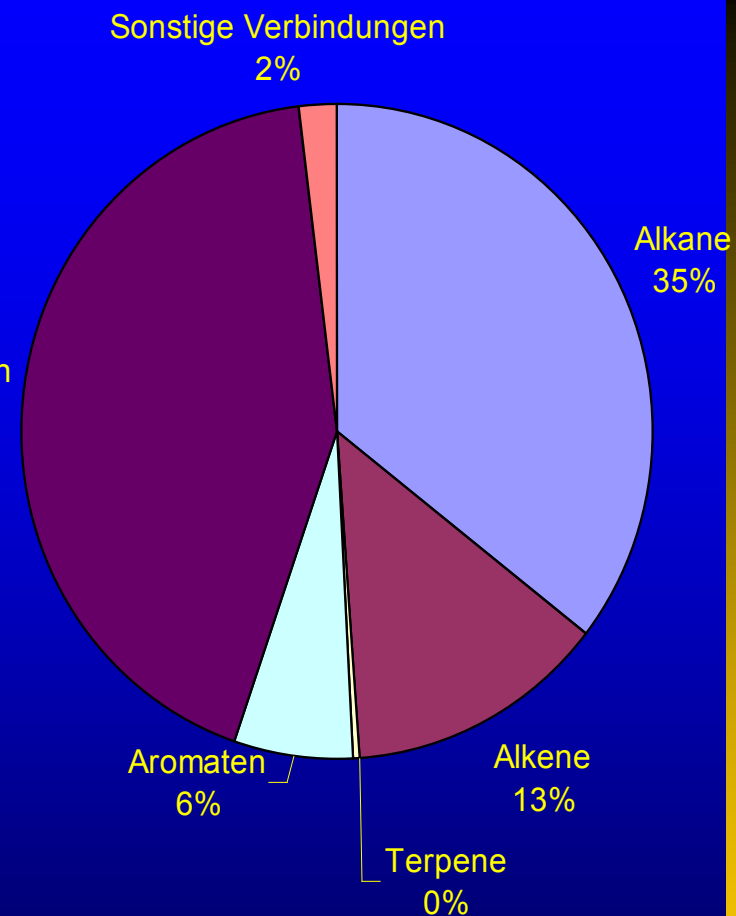
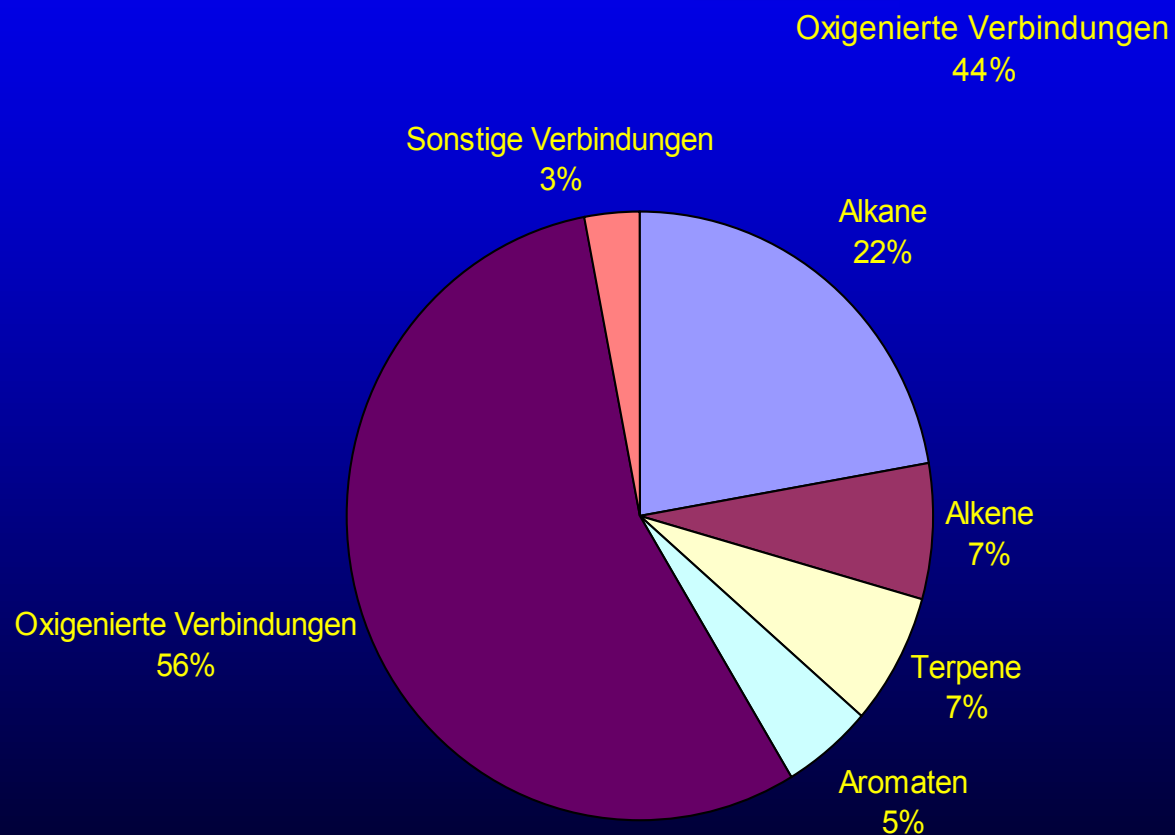
Tagesgang Ethanol



Temperaturabhängigkeit Ethanol



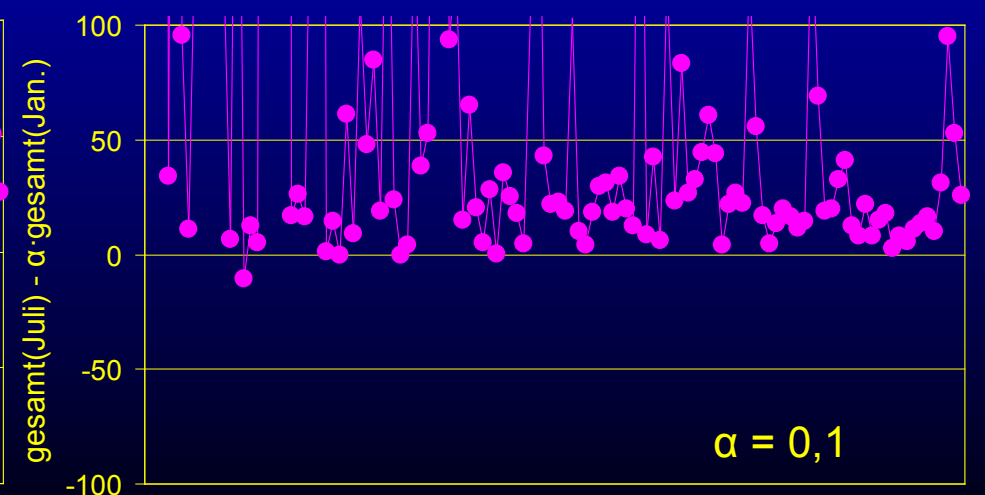
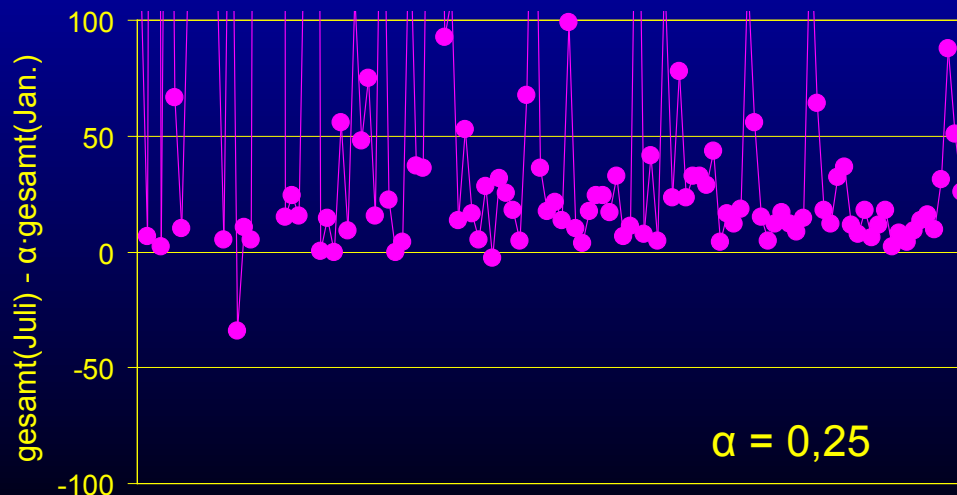
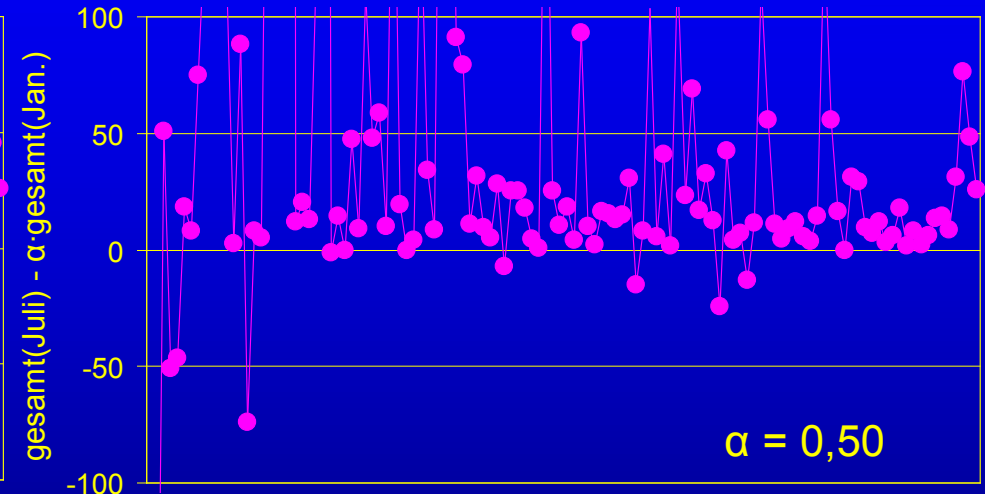
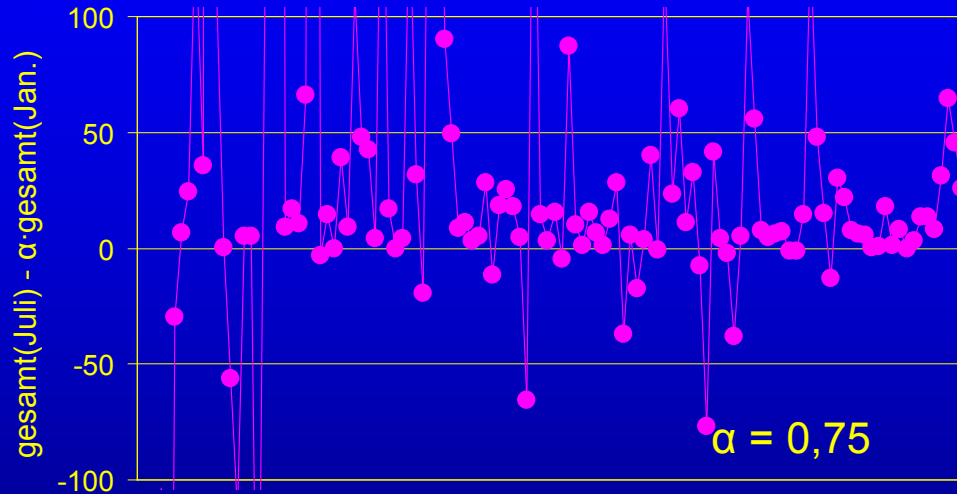
Juli 2003 vs. Januar 2004



Abschätzung des Anteils biogener VOCs im Juli 2003

- Juli 2003: biogene + anthropogene VOCs
- Januar 2004: nur anthropogene VOCs
- Mischungsverhältnisse nicht direkt vergleichbar (Mischungsschichthöhe)
- Annahme: anthropogener Mix konstant (!)
- 1. Ansatz: Skalierung des Januar-Mixes:
$$\text{biogen(Juli)} = \text{gesamt(Juli)} - \alpha \cdot \text{gesamt(Jan.)}$$

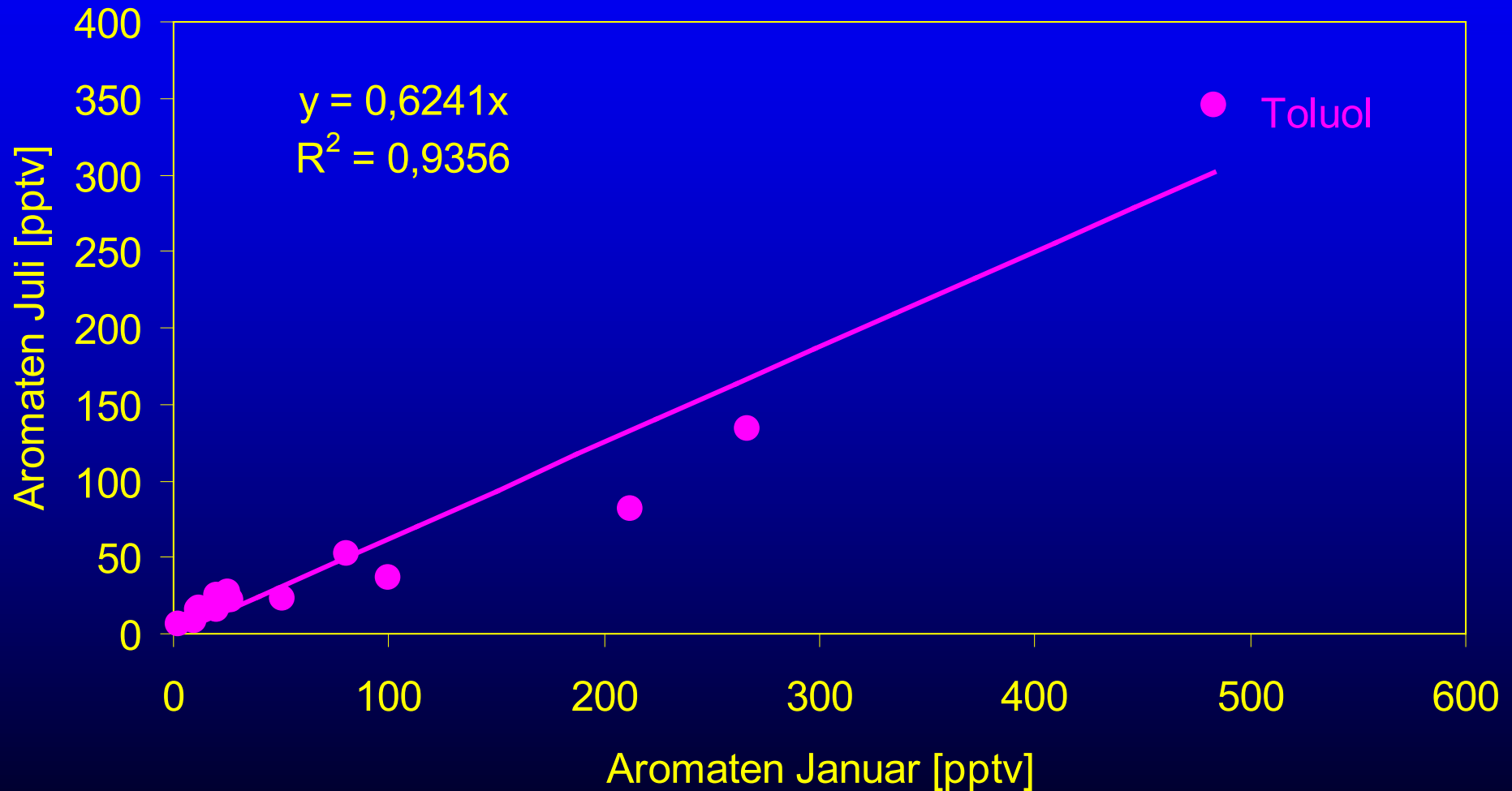
Bestimmung biogener Anteil #1



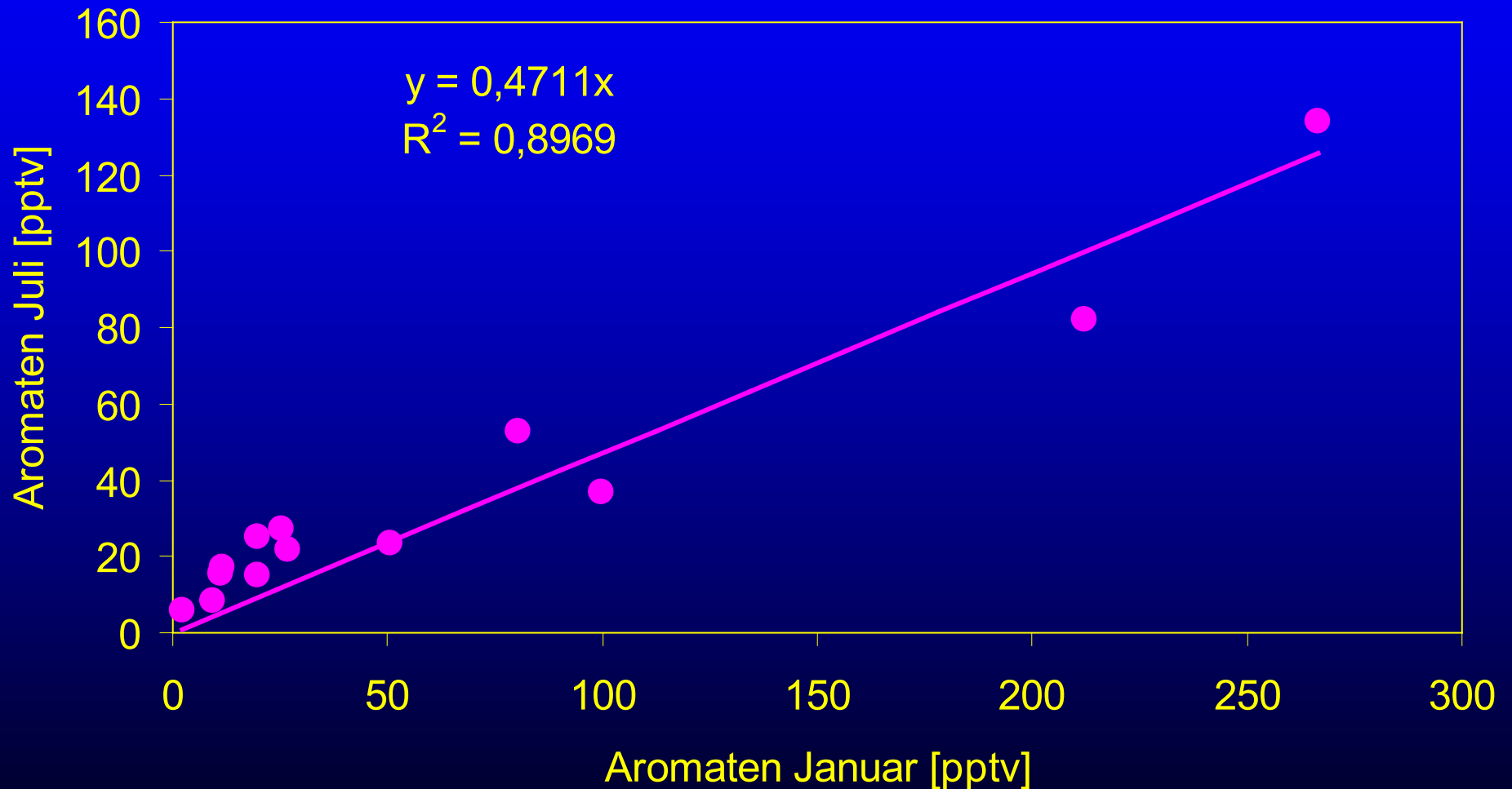
Bestimmung biogener Anteil #1

pptV		ppb·kOH·10E12		ppb·kO ₃ ·10E18		ppb·kNO ₃ ·10E15	
Januar	22.167	Januar	2,198	Januar	0,815	Januar	13,02
Juli	22.816	Juli	5,763	Juli	1,119	Juli	46,91
im Juli	17.311	im Juli	5,274	im Juli	1,024	im Juli	44,03
biogen	76%	biogen	92%	biogen	91%	biogen	94%
Methanol	4567	Isopren	2,626	Isopren	0,338	Isopren	17,729
Aceton	3543	Cyclopentadien	0,170	Cyclopenten	0,101	Sabinen	5,886
Isopren	1062	Butanal	0,155	2-Methyl-2-butan	0,087	Cyclopentadien	4,314
Ethan	1015	Methylvinylketon	0,129	Methylcyclopentan	0,077	Limonen	3,790
Ethanol	826	1,3-Pentadien	0,119	Limonen	0,057	a-Pinen	2,535
Propan	371	Methanol	0,106	1,3-Pentadien	0,053	1,3-Hexadien	2,161
2-Methylbutan	299	Methacrolein	0,101	Sabinen	0,051	2-Methyl-2-butan	2,130
Methylvinylketon	283	Hexanal	0,099	cis-2-Buten	0,034	1,3-Pentadien	1,892
Butanal	268	Cyclooctatetraen	0,092	Methylvinylketon	0,033	beta-Pinen	1,475
n-Butan	233	1-Hexen	0,088	a-Pinen	0,033	1-Buten / i-Buten	0,518

Bestimmung biogener Anteil #2



Bestimmung biogener Anteil #2



Bestimmung biogener Anteil #2

pptV		ppb·KOH·10E12		ppb·K ₂ O ₃ ·10E18		ppb·KNO ₃ ·10E15	
Januar	22.167	Januar	2,198	Januar	0,815	Januar	13,02
Juli	22.816	Juli	5,763	Juli	1,119	Juli	46,91
im Juli	12.921	im Juli	4,936	im Juli	0,981	im Juli	41,54
biogen	57%	biogen	86%	biogen	88%	biogen	89%
Methanol	4115	Isopren	2,619	Isopren	0,337	Isopren	17,680
Aceton	2405	Butanal	0,155	Cyclopenten	0,101	Sabinen	5,886
Isopren	1059	Cyclopentadien	0,137	2-Methyl-2-butanol	0,087	Cyclopentadien	3,491
Ethanol	355	Methylvinylketon	0,129	Methylcyclopentan	0,077	Limonen	2,878
Methylvinylketon	283	1,3-Pentadien	0,119	1,3-Pentadien	0,053	1,3-Hexadien	2,161
Butanal	268	Methacrolein	0,101	Sabinen	0,051	2-Methyl-2-butanol	2,130
2-Methylbutanol	227	Hexanal	0,099	Limonen	0,043	α-Pinen	2,031
1-Butanol	224	Methanol	0,095	Methylvinylketon	0,033	1,3-Pentadien	1,892
Essigsäurebutylester	213	Cyclooctatetraen	0,092	3-Methyl-1-butanol	0,029	β-Pinen	1,391
U2	213	1-Hexen	0,087	1-Buten / i-Buten	0,028	1-Buten / i-Buten	0,487

Zusammenfassung

- Teilnahme an vier Intensivmesskampagnen im Juli 2003 und Hintergrundmessungen im Januar 2004
- Analyse von 85 Luftproben auf 120 VOCs
- Bei Verdünnung mit synth. Luft: Verluste durch Reaktion mit Ozon < 20%
- Ohne Verdünnung (15./16.07. und 19./20.07.): größere Verluste (?)

Zusammenfassung Juli 2003

- Isopren, Ethan, Ethanol, Aceton und Methanol höchste Konzentration 1-5 ppbV
- Oxigenierte Verbindungen 56%, Alkane 22%, Rest je 5% - 7%
- Reaktivität zu >50% durch Isopren
- Reaktivität mit NO_3 und Ozon: zu >99% durch Terpene und Alkene bestimmt
- OH-Reaktivität: 25% andere Substanzen

Zusammenfassung Januar 2004

- Ethin, Ethen, Propan, Methanol, Ethanol, Ethan und Aceton 1 - 5 ppbV
- Oxigenierte Verbindungen 44%, Alkane 35%, Alkene 13%, Terpene <1%
- Reaktivität um 60% kleiner als im Juli
- Viele relativ hohe Einzelreaktivitäten

Biogener Anteil im Juli 2003

	Ansatz 1	Ansatz 2
Mischungsverhältnis	76%	57%
OH-Reaktivität	92%	86%
Ozon-Reaktivität	91%	88%
NO ₃ -Reaktivität	94%	89%